

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-328181

(43)Date of publication of application : 17.11.1992

(51)Int.Cl.

C09D165/00  
 B05D 5/12  
 B05D 7/02  
 B32B 7/02  
 C08J 7/04  
 H01B 5/16  
 // C09D 5/24  
 C09D179/00  
 C09D201/02  
 H01B 1/12

(21)Application number : 03-125479

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 26.04.1991

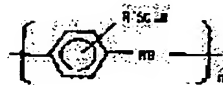
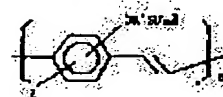
(72)Inventor : IKENOUE YOSHIAKI  
TOMOSAWA HIDEKI

## (54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title material having excellent adhesiveness between an electrically conductive layer and a substrate, maintaining high electric conductivity for a long period of time by forming a water-soluble electrically conductive polymer compound film containing a specific amount of specific five kinds of structural units on the surface of a polymer substrate.

CONSTITUTION: An aqueous solution of an electrically conductive polymer compound containing  $\geq 10\text{mol}\%$  structural units shown by formula I to formula V [Ht is NH, S or O; R is R' or OR' (R' is 1-10C bifunctional hydrocarbon or bifunctional hydrocarbon containing ether bond); Z is OR'XM, H, OH or OR'; n is  $\geq 5$  integer] is applied to the surface of polymer substrate and dried to give the objective material.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-328181

(43)公開日 平成4年(1992)11月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 165/00	P K T	8215-4 J		
B 0 5 D 5/12		B 8616-4D		
7/02		8616-4D		
B 3 2 B 7/02	1 0 4	7188-4F		
C 0 8 J 7/04		7258-4F		

審査請求 未請求 請求項の数2(全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-125479

(22)出願日 平成3年(1991)4月26日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 池ノ上 芳章

東京都大田区多摩川2丁目24番25号 昭和  
電工株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 友澤 秀喜

東京都大田区多摩川2丁目24番25号 昭和  
電工株式会社総合技術研究所内

(74)代理人 弁理士 寺田 寛

(54)【発明の名称】 導電性高分子複合材料およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】高分子支持体の表面に、下記一般式(Ⅰ)～(Ⅴ)で示される構造単位を10モル%以上含有する水溶性の導電性高分子化合物の膜を形成している導電性複合材料および、水溶性の導電性高分子化合物水溶液を高分子支持体の表面に塗布し、乾燥させる工程よりなる導電性高分子複合体の製造方法。

【化1】

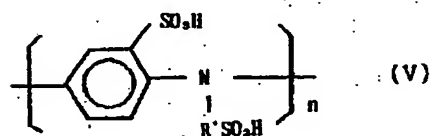
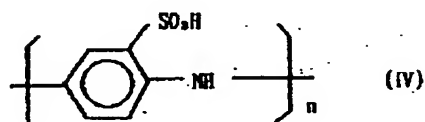
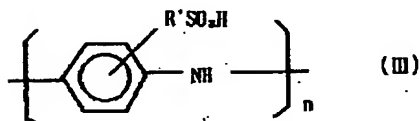
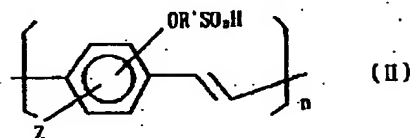
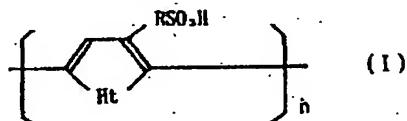
【効果】この導電性複合材料は、導電層と支持体との接着性が良好であり、導電層として水溶性の導電性高分子化合物を用いているため、高い電気伝導度を長期間にわたって安定に維持することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子支持体の表面に、下記一般式 (I) ~ (V)

【化1】

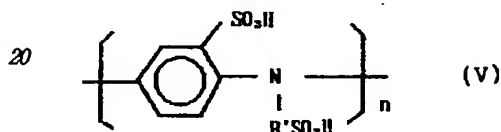
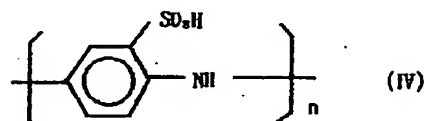
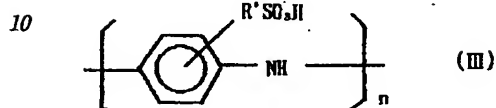
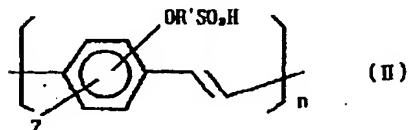
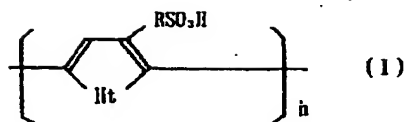


(式中、H tはNH、SまたはO、RはR'またはO R'、R'は炭素数1~10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基、ZはOR' XM、H、OHまたはOR' H、nは5以上の整数をそれぞれ表す) で示される構造単位を10モル%以上含有する水溶性の導電性高分子化合物の膜を形成していることを特徴とする導電性複合材料。

【請求項2】 下記一般式 (I) ~ (V)

【化2】

2



(式中、H tはNH、SまたはO、RはR'またはO R'、R'は炭素数1~10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基、ZはOR' XM、H、OHまたはOR' H、nは5以上の整数をそれぞれ表す) で示される構造単位を含有する水溶性の導電性高分子化合物水溶液を、高分子支持体の表面に塗工した後、乾燥させることを特徴とする請求項1記載の導電性複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、導電性高分子複合材料とその製造方法に関するもので、更に詳しくは、疎水性高分子、その表面を親水性処理した疎水性高分子または親水性高分子支持体上に水溶性の導電性高分子化合物をコーティングした導電性高分子複合材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、電気伝導度の低い高分子材料に導電性を付与する方法として、導電性物質、例えば、金属粉末、金属酸化物粉末、カーボンブラック、カーボン繊維、金属繊維、導電性高分子粉末、導電性高分子繊維等を高分子支持体中に分散する方法や、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の高分子支持体上に導電性物質を物理的に堆積する方法、あるいは化学反応法、熱分解法、スプレー法、メッキ法、コーティング法、ラミネート法等の化学的堆積法などが知られている。

3

【0003】また導電性物質として導電性高分子化合物を用いた導電性高分子複合体としては、非導電性のプラスチックフィルム上に金属あるいは金属酸化物を介してポリチオフェンまたはその誘導体の薄膜を形成した、ポリチオフェン複合体フィルム（特開昭61-8344号参照）、重合性複素環式単量体を支持体の内部及び／または表面で化学的に酸化重合させて導電性重合体を形成させる導電性複合材料の製造方法（特開昭61-197636号参照）、有機溶媒に重合性複素環式単量体を溶解した溶液から溶剤を除去することによる導電性製品の形成方法（特開昭61-278526号参照）などが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述した導電性高分子材料の製造方法のうち、導電性物質を高分子支持体中に分散する方法は、一定量以上の導電性物質を分散させる必要があるため、高分子支持体の機械的強度、可とう性、製膜性が損なわれてしまうという欠点がある。また、支持体表面に導電性物質を物理的・化学的に堆積させる方法は、支持体の種類、特性、形状あるいは導電性物質の種類などにより制限があるほか導電層の接着性が悪く剥離しやすい、導電層が不均一で大面積化が困難、設備投資、ランニングコストが大きいなどの欠点がある。

【0005】コーティング法は高分子支持体表面に導電層を形成する溶液を塗工する方法であるが、大面積化、コストの面で有利であるものの、導電体溶液の粘度、支持体の形状、表面状態などによる制限を受けるという問題がある。また導電性物質として導電性高分子化合物を用いた例では、外部からドーパントを付与することにより導電性を付与する必要があり、自発的脱ドーパによって導電性が維持できないという問題があった。

【0006】本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解決し、支持体の種類、特性、形状に係わらず支持体上に該支持体より電気伝導度が高く均一でしかも可とう性の良いしなやかな水溶性導電性高分子化合物の被膜を付着性よく形成することにより、高分子支持体の導電化を可能とし、さらに製造コストの低い経時的に安定な、表面導電性を有する導電性高分子の複合材料およびその製造方法を提供することにある。

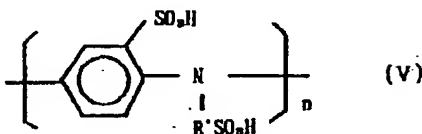
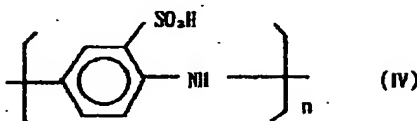
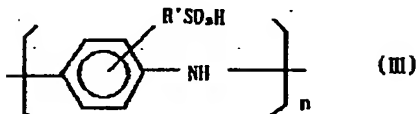
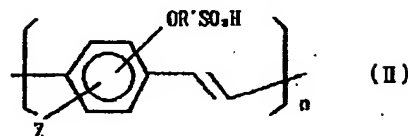
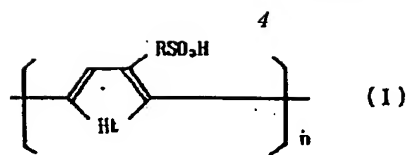
【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の導電性高分子複合材料とは、高分子支持体の表面に下記一般式（I）～（V）

【0008】

【化3】

10



20

30

40

50

【0009】（式中、HtはNH、SまたはO、RはR'またはOR'、R'は炭素数1～10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基、ZはOR'、XM、H、OHまたはOR'H、nは5以上の整数をそれぞれ表す）で示される構造単位を10モル%以上含有する水溶性の導電性高分子化合物の膜を形成しているものである。また本発明の導電性高分子複合材料の製造方法とは、前記一般式（I）～（V）で示される水溶性の導電性高分子化合物水溶液を、高分子支持体の表面に塗工した後、乾燥させるという工程からなる。

【0010】本発明は、水溶性の導電性高分子化合物の被膜を高分子支持体表面に設けることにより、高い電気伝導度を有し、それを長期的に維持することが可能な導電性複合体を提供するものである。また水溶性の導電性高分子化合物に界面活性剤を加えたり、高分子支持体表面に親水性処理を行うことにより、従来水溶性の導電性高分子化合物を水溶液の状態で塗布することが困難であった、疎水性高分子支持体上に塗布することによって、導電性複合体を製造することが可能になった。

【0011】本発明の導電性複合体において用いられる水溶性の導電性高分子とは、前記一般式（I）～（V）で示される構造単位を10モル%以上含有したホモポリマーあるいはコポリマーである。一般式（I）～（V）で示される構造単位とは、例えば、ピロール、チオフェン、フラン、セレンフェン、テルルフェンといった複素5員環式化合物に長鎖又は分岐状のアルキレン基等を介してスルホン酸基が置換したπ電子共役系高分子誘導体

(一般式(I))、ベンゼン環間にアルキレン基を有するπ電子共役系高分子誘導体(一般式(II))あるいは2級アミン、3級アミン、または4級アミン等をπ電子共役系化合物間に含有するポリアニリン誘導体(一般式(III)~(V))などをあらわす。一般式(I)~(V)で示される構造単位において、HはNH、SまたはOを表し、RはR'またはOR'を表し、R'は炭素数1~10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基を表し、ZはOR'、XM、H、OH、OR'、Hを表し、nは5以上の整数を表す。重合度nが5未満の低分子の化合物であつては、可とう性の良いしなやかな導電性高分子化合物の被膜を付着性よく形成させることができず、高分子自体の導電性も小さく不適當である。

【0012】本発明の一般式(I)の構造単位を有する水溶性の導電性高分子化合物としては、例えばチオフェン-3-(2-エタンスルホン酸)、チオフェン-3-(3-プロパンスルホン酸)、チオフェン-3-(4-ブタンスルホン酸)、チオフェン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、チオフェン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、チオフェン-3-(7-ヘプタンスルホン酸)、チオフェン-3-(2-メチル-3-プロパンスルホン酸)、チオフェン-3-(2-メチル-4-ブタンスルホン酸)、3-チエニルスルホン酸、チオフェン-3-(3-プロパンスルホン酸)、2-(3-チエニルオキシ)エタンスルホン酸、3-(3-チエニルオキシ)プロパンスルホン酸、4-(3-チエニルオキシ)ブタンスルホン酸、2-(3-チエニルエチルオキシ)エタンスルホン酸、3-(3-チエニルエチルオキシ)プロパンスルホン酸、2-[2-(3-チエニルオキシ)エトキシ]エタンスルホン酸、3-[2-(3-チエニルオキシ)エトキシ]プロパンスルホン酸、フラン-3-(2-エタンスルホン酸)、フラン-3-(3-プロパンスルホン酸)、フラン-3-(4-ブタンスルホン酸)、フラン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、フラン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、ピロール-3-(2-エタンスルホン酸)、ピロール-3-(3-プロパンスルホン酸)、ピロール-3-(4-ブタンスルホン酸)、ピロール-3-(5-ペンタンスルホン酸)、ピロール-3-(6-ヘキサンスルホン酸)等をモノマー単位とする高分子を例示できる。

【0013】一般式(II)の構造単位を有する水溶性の導電性高分子化合物としては、2-メトキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2-エトキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2-プロピルオキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2-ブチルオキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2,5-ビス(プロピルオキシ-3-

スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2,5-ビス(エチルオキシ-2-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、2,5-ビス(ブチルオキシ-4-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(エチルオキシ-2-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(ブチルオキシ-4-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン、5-(ベンチルオキシ-4-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン等をモノマー単位とする高分子を例示できる。

【0014】一般式(III)の構造単位を有する水溶性の導電性高分子化合物としては、アニリン-3-(2-エタンスルホン酸)、アニリン-3-(3-プロパンスルホン酸)、アニリン-3-(4-ブタンスルホン酸)、アニリン-3-(5-ペンタンスルホン酸)、アニリン-3-(6-ヘキサンスルホン酸)、アニリン-3-(7-ヘプタンスルホン酸)、アニリン-3-(2-メチル-3-プロパンスルホン酸)、アニリン-3-(2-メチル-4-ブタンスルホン酸)等をモノマー単位とする高分子を例示できる。

【0015】一般式(IV)の構造単位を有する水溶性の導電性高分子化合物としては、例えば、アニリン-3-スルホン酸をモノマー単位とする高分子が例示できる。一般式(V)の構造単位を有する水溶性の導電性高分子化合物としては、例えば、アニリン-N-(2-エタンスルホン酸)、アニリン-N-(3-プロパンスルホン酸)、アニリン-N-(4-ブタンスルホン酸)、アニリン-N-(5-ペンタンスルホン酸)、アニリン-N-(6-ヘキサンスルホン酸)、アニリン-N-(7-ヘプタンスルホン酸)、アニリン-N-(2-メチル-3-プロパンスルホン酸)、アニリン-N-(2-メチル-4-ブタンスルホン酸)等をモノマー単位とする高分子が例示できる。

【0016】本発明は、水溶性の導電性高分子化合物としてして前記一般式(I)~(V)の構造単位を有するポリマーを10モル%以上含有するが、含量が10モル%未満であると水溶性を示さなくなってしまう。水溶性の導電性高分子化合物を構成する他のポリマーとしては、長鎖又は分岐状のアルキレンを介してスルホン酸基又はカルボン酸基を有しないπ電子共役系化合物、例えば、アセチレン、フェニレン、ピロール、チオフェン、イソチアナフテン、ジアセチレン、アニリンおよびこれらの置換誘導体が挙げられ、ホモポリマーあるいは他のポリマーとの共重合体でもよい。

【0017】本発明において用いられる高分子支持体とは、水溶性の導電性高分子化合物の膜の電気伝導度より低い電気伝導度を有するもので、表面に塗膜を形成できるものならばいかなるものでもよく、親水性高分子支持体、疎水性高分子支持体の両方を使用することができる。また高分子以外でも、セラミックス、セメント、硝

子性無機物、木材、ダンボール類または紙類等の表面が親水性である支持体であれば好適に使用することが出来る。

【0018】親水性高分子支持体としては、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、セルロース系の親水性高分子、またはナフリンなどのカチオンあるいはアニオンを有するイオン交換膜等が挙げられ、また疎水性高分子支持体としては、例えばポリオレフィン類(エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの炭素数2~10の $\alpha$ -オレフィンの単独もしくは共重合体)、ポリスチレン、ポリフ、化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂(ADC)、ポリパラフェニレンスルフィド(PPS)、ポリメチルメタクリレート(PMM)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ナイロン-6、ポリビニルカルバゾール、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル類(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート)等の熱可塑性樹脂が挙げられるが、この限りではない。支持体の形状としては、フィルム、シート、ファイバー、成形体、粉末等を挙げることができるがこの限りではない。

【0019】本発明の導電性高分子複合材料は、前記一般式(I)~(V)で示される水溶性の導電性高分子化合物水溶液を、前記高分子支持体の表面に塗工した後、乾燥することによって得られる。塗工とは、表面に膜を形成する操作であればよいが、本発明においては、ディップ法、キャスト法などのコーティング法、スプレー法またはバーコードを用いて塗布する方法などを用いて、簡便に支持体表面に水溶性高分子の膜を形成することが可能である。従来、水溶性の導電性高分子化合物を水溶液の状態で支持体の表面に塗布する場合、表面が親水性の支持体には容易に塗膜を形成することが出来るが、表面が疎水性の支持体上に、均一に接着性良く塗膜を形成することは困難であった。

【0020】本発明に係る水溶性導電性高分子化合物は、化合物自体がポリソープ的な界面活性作用を有するため、疎水性の高い高分子支持体表面においても単独で均一に塗布することが可能である。また、水溶性の導電性高分子化合物に対してイオン性または非イオン性界面活性剤を単独、または適当な割合で混合し使用することによって、より好適に疎水性支持体表面に水溶性の導電性高分子化合物の塗膜を作製することが可能になった。この場合1種類もしくは複数の界面活性剤を前記水溶性の導電性高分子化合物に対してモル比で0.001~20倍量、好ましくは、0.01~1倍量含有させることにより、水溶性導電性高分子化合物の塗膜複合化が可能となった。ここで界面活性剤の含量が0.001倍量未満であると接着性が悪くなり、20倍量より多いと界面活性剤の分子会合性が強く出るため導電性が疎外され、

機械的強度も低下する。

【0021】界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、および非イオン性界面活性剤などが使用できるが、酸型のアニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤がより好適に使用できる。酸型のアニオン性界面活性剤としては、例えばラウリル硫酸、ジオクチルサクシン硫酸、ベンゼン硫酸、ドデシルベンゼン硫酸、ミリスチル硫酸、ケリルベンゼン硫酸、ステアリル硫酸等の長鎖アルキル及びアリル基導入型長鎖アルキル硫酸または、ラウリルスルホン酸、ジオクチルサクシンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ミリスチルスルホン酸、ケリルベンゼンスルホン酸、ステアリルスルホン酸等の長鎖アルキル及びアリル基導入型長鎖アルキルスルホン酸などが挙げられる。また、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどが挙げられる。特に、スルホン酸、カルボン酸等の水溶液中でプロトン放出する酸型の界面活性剤を使用した場合は、本発明の複合材料の自己ドーブ型導電性高分子中、ドーバントの働きをしているスルホン酸基のプロトンが脱ドーブされてしまうのを防ぎ、導電性を長く維持させる効果が高い。さらにまた、前記界面活性剤の併用使用以外の方法として、高分子支持体表面を物理的、および/または化学的に親水性処理をすることにより、本来疎水性の強い支持体表面に水溶性の導電性高分子化合物の塗膜を容易に作製することができる。

【0022】疎水性支持体の水に対する濡れ性を改善し、表面を親水性にする方法としては、物理化学的な方法として、表面のコロナ放電処理、プラズマ酸化、紫外線照射または電子線照射等による表面酸化方法などがある。また、化学的な方法としては薬液等による表面の酸化、還元反応処理方法が行われる。さらには、各種薬剤、例えばシランカップリング剤、モノアルコキシ・チタネートカップリング剤またはアルミネート系カップリング剤等を塗布した後、前記物理化学的な表面処理を施して支持体表面にシランカップリング等を化学反応させることによって、支持体表面の濡れ性向上を図る方法が知られている。このように、支持体表面の濡れ性を改善する方法に関しては、例えば、接着(1987年423頁)、Macromolecules(1986年1804)、特開昭59-85466号公報、特開昭60-101124号公報、特開昭61-119768号公報、特開昭63-236285号公報等にある方法を使用することが出来る。

【0023】また複合材料の工業的用途における要求性能から、前記界面活性剤と支持体表面の親水性化との併用も行われる。本発明に係る水溶性の導電性高分子化合物は置換基側鎖の末端にスルホン酸基を有するため、外来の化合物をドーバントとして加え、酸化または還元することなしに高い電気伝導度を示し、脱ドーブしにくい

ため電気伝導度を長期的に維持するという特性を有する。電気伝導度は安定的に $10^{-8} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ 、さらに好ましくは $10^{-4} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ を示すものであり、導電性複合材料の導電層として特に有効である。

【0024】本発明の導電性複合材料は、単独でも高い電気伝導度を示すが、外来からドーピング操作を行うことによって更に電気伝導度を上げることも可能である。この場合、外来からのドーピング操作は、水溶性の導電性高分子化合物を所望の支持体に被膜複合した後、化学的ドーピング、電気化学的ドーピングのいずれの方法を採用してもよい。また、これらは、導電層を作製した後、例えば化学的ドーピング操作によって電気伝導度を変化させることも可能である。

【0025】化学的にドーピングを行う方法としては、ドーパントあるいはドーパントを含有するガスにさらす方法、あるいはこれらを含有する溶液に浸す方法ことによって行われる。化学的にドーピングするドーパントとしては種々の電子受容性化合物および電子供与性化合物が使用され、例えば、ヨウ素、臭素の如きハロゲン類、五弗化ヒ素、五弗化アンチモン、四弗化珪素、五塩化磷、五弗化磷、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムおよび弗化アルミニウムの如き金属ハロゲン化物、硫酸、硝酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタン硫酸およびクロロ硫酸の如きプロトン酸、三酸化硫黄、二酸化窒素、ジフルオロスルホンパーオキシドの如き酸化剤、過塩素酸銀、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、2,3-ジクロルー5,6-ジシアノベンゾキノン、2,3-ジプロム-5,6-ジシアノベンゾキノン、Li, Na, Kの如きアルカリ金属を含む還元剤等を用いることができるが、必ずしもこれら

に限定されるものではない。

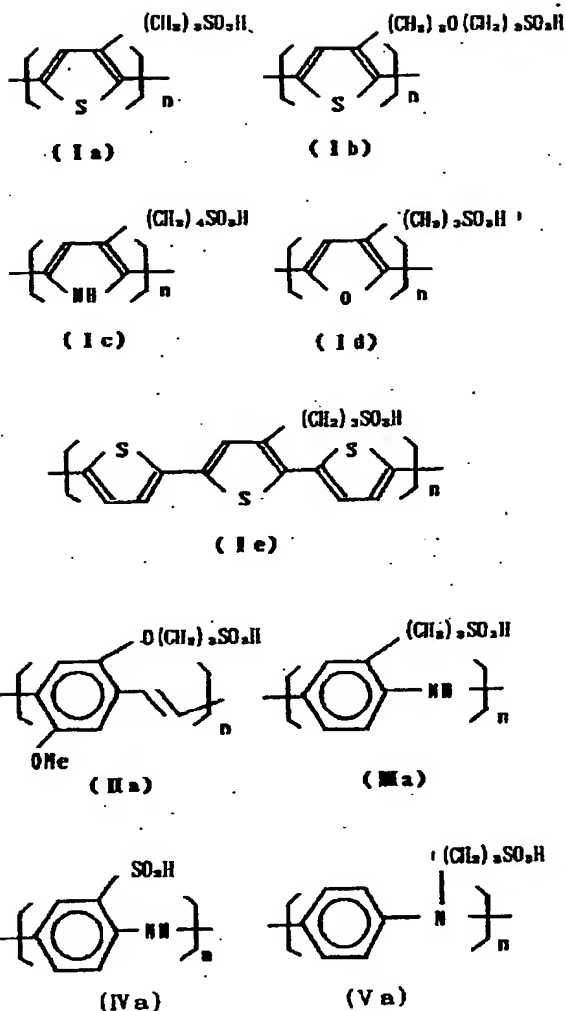
【0026】一方、電気化学的にドーピングする方法としては、導電性複合材料を電気化学的セルを構成する電極として、任意の電解質中で酸化、あるいは還元を行う掃引過程からドーピングすることができる。ここで、ドーパントとして利用できるものには、 $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ の如きVa族の元素のハロゲン化物アニオン、 $\text{BF}_4^-$ の如きIIIa族の元素のハロゲン化物アニオン、 $\text{I}^-$  ( $\text{I}_3^-$ )、 $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ の如きハロゲンアニオン、 $\text{ClO}_4^-$ の如き過塩素酸アニオン等の陰イオン・ドーパントおよび、 $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ の如きアルカリ金属イオン、一般式 $\text{R}_{4-x}\text{MH}_x^+$ または $\text{R}_3\text{M}'^+$ 式中、Rは線状または分岐状の炭素数1から10のアルキル基、フェニル、ハロフェニル、アルキルフェニル等のアリール基、Mは、N, P, As, M' O又はS、xは0又は1を表す。)で示されるテトラアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、テトラアルキルアンモウム、トリアルキルオキシニウム、トリアルキルオキシニウム、トリアルキルスルホニウムイオン等の陽イオン・ドーパント等を挙げることができる。

【0027】

【実施例】本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を制限するものではない。実施例に用いた水溶性導電性高分子化合物は、具体的には以下の式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、(Ie)、(IIa)、(IIIa)、(IVa)および(Va)で示す化学構造であらわされる。

【0028】

【化4】



【0029】上記水溶性の導電性高分子化合物の製造方法および分子量を以下に示す。

(I a) ポリ〔チオフエン-3-(3-プロパンスルホン酸)〕

第39回高分子学会予稿集 (Polymer Preprints Japan) 第39巻、561頁(1990年)に記載されている方法を用いて製造した。平均分子量は、 $M_w = 1 \times 10^5$

\*0<sup>5</sup> (プルラン換算のGPCにより重合度nは約490)であった。

【0030】

(I b) ポリ〔2-(3-チエニルエチルオキシ)エタンスルホン酸〕

市販のチオフエンエタノールからクロロエチルトシレート等のアルコールを保護したハライドを反応させ、得られた(3-チエニルエチルオキシ)エチルトシレートのトシル基を脱離して、(3-チエニルエチルオキシ)エタノールを得たのち、シンセチックメタルズ (Synthetic Metals)、第30巻、305頁(1989年)に記載※

※している方法でスルホン酸を導入し、得られたモノマーを(I a)と同様の方法を用いて重合して合成した。得られた化合物は、 $M_w = 3 \times 10^4$  (同条件でプルラン換算のGPCにより重合度nは約130)であった。

【0031】

(I c) ポリ〔ピロール-3-(4-ブタンスルホン酸)〕

ポリマーブリティン、ベルリン (Polymer Bulletin, Berlin) 第18巻、277頁(1987年)に記載の方法を用いて、ピロール-3-(4-ブタンスルホン酸)ナトリウムを合成し、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサィティ (Journal of American Chemical Society) 第109巻、1858頁(1987年)記載の

方法と同様の方法で重合を行い、(I b)と同様の方法を用いてにスルホン酸に変換した後、重合して合成した。 $M_w = 5 \times 10^4$  (同条件でプルラン換算のGPCにより重合度nは約270)であった。

【0032】



## (I d) ポリ [フラン-3-(3-プロパンスルホン酸)]

市販の3-ブロモフランを原料にして、第39回高分子学会予稿集 (Polymer Preprints Japan) 第39巻、561頁 (1990年) に記載の方法を参考にして同様な方法で合成した。Mw=2.5×10<sup>4</sup> (同条件でプルラン換算のGPCにより重合度nは約130) であった。

【0033】 (I e) 3-(3'-チエニル) プロパン\*

## (II a) ポリ [2-メトキシ-5-(プロピルオキシ-3-スルホン酸)-1,4-フェニレンビニレン]

プロシーディング・オブ・ザ・エーシーエス・ディビジョン・オブ・ポリメリック・マテリアルズ:サイエンス・アンド・エンジニアリング、ロスアンゼルス、カリフォルニア州、米国 (Proceeding of The ACS Division of Polymeric Materials: Science and Engineering) 第※

## (III a) ポリ [アニリン-2-(3-プロパンスルホン酸)]

特開昭63-39916号を参照にして合成した。Mw=8×10<sup>4</sup> (同条件でプルラン換算のGPCにより重合度nは約380) であった。(IV a) ポリ [アニリン-3-プロパンスルホン酸] ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of American Chem

## (V a) ポリ [アニリン-N-(3-プロパンスルホン酸)]

ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティ、ケミカル・コミュニケーション (Journal of Chemical Society, Chemical Communication) 180頁 (1990年) に記載されている方法を用いて合成した。Mw=4×10<sup>4</sup> (同条件でプルラン換算のGPCにより重合度nは約190) であった。

## 【0037】 実施例1

まずポリエチレンテレフタレート (PET) (厚さ75 μm、面積100 cm<sup>2</sup>) の表面にバーコーダー#4で有機シラン化合物 (アリルトリエトキシシラン; TEAS) の5重量%オクタン溶液を2.0 μmの (有機シランとして0.1 μm) 膜厚で塗布し、5分間風乾した後、Ar等の不活性ガス中で254 nmの紫外線 (0.4 mW/cm<sup>2</sup>) を20分間その表面に照射し親水性化☆

\*スルホン酸とチオフェンとの共重合体 ポリマーブリン、ベルリン (Polymer Bulletin, Berlin) 第18巻、277頁 (1987年) に記載の方法を用いてカリウム塩を合成した後、酸型に変換して得たものである。Mw=9×10<sup>3</sup> (同条件でプルラン換算のGPCにより重合度nは約25) であった。

【0034】

※59巻、第1164頁 (1988年、秋季大会) に記載の方法を用いて合成した。Mw=1.4×10<sup>5</sup> (同条件でプルラン換算のGPCにより重合度nは約520) であった。

【0035】

★hemical Society) 第112巻、2800頁 (1990年) に記載されている方法を用いて合成した。Mw=2×10<sup>4</sup> (同条件でプルラン換算のGPCにより重合度nは約120) であった。

【0036】

☆処理を行った。この支持体高分子表面上に、0.1重量%のラウリル硫酸を含んだ前記水溶性導電性高分子化合物 (I a) の1重量%水溶液をスピンコーター (室温下、回転数2000 rpm) を用いて製膜し、平均約0.05 μmの導電層を設けた。得られた複合材料において、導電層と支持体であるPETとの密着性は良好で、表面抵抗値 (抵抗測定装置はシシド静電気製MODEL HT-301) は約2×10<sup>6</sup> Ω/□であった。さらに化合物 (I a) と同様に、(I b)、(I c)、(II a) についても同様の方法で複合化を行い、得られた複合材料の皮膜平均厚さ、表面抵抗を測定した。測定結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

表1

化合物	被膜平均厚さ(μm)	表面抵抗(Ω/□)
(I a)	0.05	2×10 <sup>6</sup>
(I b)	0.1	1×10 <sup>7</sup>
(I c)	0.03	3×10 <sup>6</sup>
(II a)	0.5	5×10 <sup>6</sup>

## 【0039】 実施例2

ポリメチルメタクリレート (PMMA) (厚さ50 μm、面積100 cm<sup>2</sup>) を支持体として、その表面に0.1重量%のドデシルベンゼンスルホン酸を含んだ前記水溶性導電性高分子化合物 (I b) の1重量%水溶液

を用いて製膜し、約0.03 μmの導電層を設けた。この導電層と支持体であるPMMAとの密着性は良好で、表面抵抗値は約3×10<sup>5</sup> Ω/□であった。さらに化合物 (I b) と同様に、(III a)、(IV a)、(V a) に

ついても同様の方法で複合化を行い、得られた複合化材料の皮膜平均厚さ、表面抵抗を測定した。測定結果を表2に示す。

\*【0040】  
【表2】

表2

化合物	被膜平均厚さ(μm)	表面抵抗(Ω/□)
(I b)	0.03	$3 \times 10^6$
(III a)	0.05	$2 \times 10^7$
(IVa)	0.02	$5 \times 10^6$
(V a)	0.05	$2 \times 10^{10}$

#### 【0041】実施例3

高密度ポリエチレン(HDPE)(厚さ20μm、面積225cm<sup>2</sup>)にパーコーダー#4を用い、有機シラン化合物としてアリルトリエトキシシラン(TEAS)の5重量%オクタン溶液を2.0μmの(有機シランとして0.1μm)膜厚で塗布し、5分間風乾した後、電子線を5.0Mrad照射して親水化処理を行った。得られた高分子支持体表面に、前記水溶性導電性高分子化合物(I b)の2重量%水溶液をスピンコーター(室温下、回転数1500rpm)を用いて製膜し、平均約0.15μmの導電層を設けた。この導電層と支持体であるHDPEとの密着性は良好で、表面抵抗値は約 $7 \times 10^6$  Ω/□であった。

#### 【0042】実施例4

実施例3と同様な方法で親水化処理した高密度ポリエチレン(HDPE)(厚さ20μm、面積225cm<sup>2</sup>)を支持体として、その表面に0.2重量%のドデシルベンゼンスルホン酸を含んだ前記水溶性の導電性高分子化合物(I d)の10重量%水溶液をスピンコーター(室温下、回転数2000rpm)を用いて製膜し、約0.5μmの導電層を設けた。支持体であるHDPEと導電層との密着性は良好で、その表面抵抗値は、約 $2 \times 10^{12}$  Ω/□であった。さらに、これを気相中ヨウ素を作用させて化学的ドーピングした結果、この導電層の表面抵抗値は、約 $2 \times 10^4$  Ω/□を示した。

#### 【0043】実施例5

実施例4と同様な方法を用いて水溶性導電性高分子化合物(I e)とHDPEの複合材料を作成した。HDPEと導電層との密着性は良好で、その表面抵抗値は、約 $2 \times 10^{14}$  Ω/□であった。さらに、気相中中ヨウ素を作用させて化学的ドーピングした結果、導電層の表面抵抗値は、約 $2 \times 10^7$  Ω/□を示した。

#### 【0044】実施例6

親水化処理を行っていない高密度ポリエチレン(HDPE)(厚さ20μm、面積225cm<sup>2</sup>)を支持体として、この表面に30重量%の前記水溶性導電性高分子化合物(I a)を含んだ含水ポリビニルアルコール(PVA)をパーコーダーで約20μmの塗膜として形成し

た。支持体であるHDPEと導電複合層との密着性は良好で、その表面抵抗値は、約 $1 \times 10^4$  Ω/□であった。さらに、同じく気相中でヨウ素を作用させて化学的ドーピングした結果、この導電層の表面抵抗値は、約 $5 \times 10^4$  Ω/□を示した。

#### 【0045】実施例7

1重量%の水溶性の導電性高分子化合物(I a)をナフイオン117(厚さ100μm、面積225cm<sup>2</sup>)上にスピンコーター(室温下、回転数2000rpm)を用いて製膜し、平均約0.05μmの導電層を作成した。この導電層と支持体との密着性、製膜性は良好で、表面抵抗値は約 $2 \times 10^6$  Ω/□を示した。実施例1~7において得られた導電性複合材料は、導電層と支持体との密着性が良好で、高い表面抵抗値を示した。この表面抵抗値は空気中で約6か月以上にわたって極めて安定で、その変動値は20%以下であった。

#### 【0046】

【発明の効果】本発明の導電性高分子複合材料は、従来の導電性高分子複合材料と比べて以下のような利点を有している。① 有機物である水溶性の導電性高分子化合物を導電性被膜として用いており、その導電性高分子化合物が互いに絡み合った3次元構造をしているので可とう性がよくしなやかである。従って、水溶性導電性被膜を積層した後の複合材料においても加工性がよく、また加工操作によって支持体から導電性被膜が剥離することがない。

【0047】② 本発明の水溶性の導電性高分子化合物は側鎖末端のスルホン酸基の働きで、自己ドーピング能を有するため高い電気伝導度を示し、また脱ドーが起りにくい。ため、電気伝導度が長期的安定に維持できる。また外部から化学的もしくは電気化学的手段によってドーピング、脱ドーピング操作ができ、任意に表面抵抗を変化させることもできる。③ 低導電性支持体をディップ法やキャスト法などの塗膜法により簡単に導電化することができ、また連続処理が可能で大面積の支持体が導電化でき、しかも設備コスト、ランニングコストが低い。

【0048】④ 本発明の水溶性の導電性高分子化合物

は、分子内に界面活性作用を与えるスルホン酸基を有するため、これまで水溶性化合物が塗布できなかった疎水性の強い支持体表面にも容易に塗布できる。また、水溶性の導電性高分子化合物に界面活性剤、特に酸型の界面活性剤を加えたり、支持体表面の親水性処理を行ったり

することによって、より好適に塗布することが可能になった。本発明の導電性複合材料は以上のような特長を有し、広範な支持体に関して表面の導電化が可能であるので、帯電防止材料、電極、電磁波遮蔽材など幅広い用途に使用できる。

【手続補正書】

【提出日】平成3年7月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

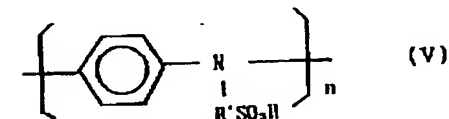
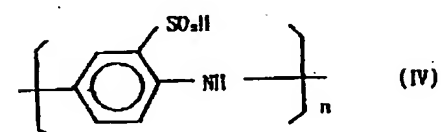
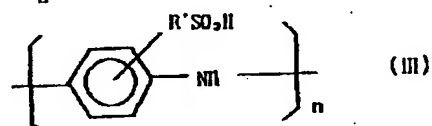
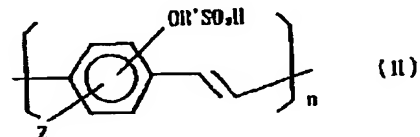
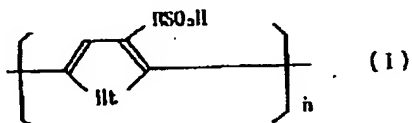
【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子支持体の表面に、下記一般式

(I) ~ (V)

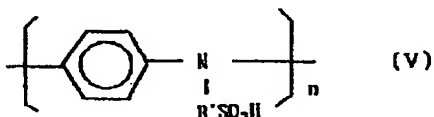
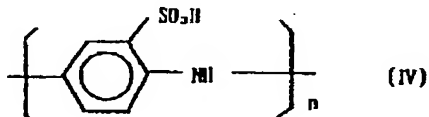
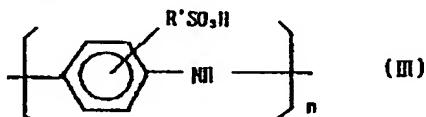
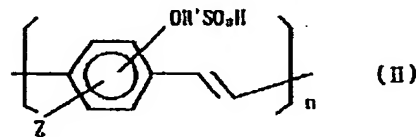
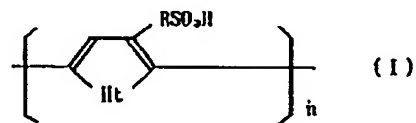
【化1】



(式中、HtはNH、SまたはO、RはR'またはO R'、R'は炭素数1~10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基、ZはOR'SO<sub>3</sub>H、H、OHまたはOR'H、nは5以上の整数をそれぞれ表す)で示される構造単位を10モル%以上含有する水溶性の導電性高分子化合物の膜を形成していることを特徴とする導電性複合材料。

【請求項2】 下記一般式(I)~(V)

【化2】



(式中、HtはNH、SまたはO、RはR'またはO R'、R'は炭素数1~10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基、ZはOR'SO<sub>3</sub>H、H、OHまたはOR'H、nは5以上の整数をそれぞれ表す)で示される構造単位を含有する水溶性の導電性高分子化合物水溶液を、高分子支持体の表面に塗工した後、乾燥させることを特徴とする請求項1記載の導電性複合材料の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

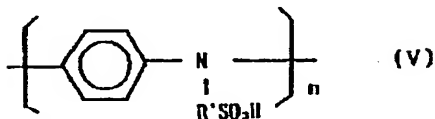
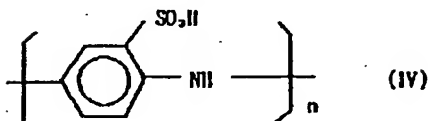
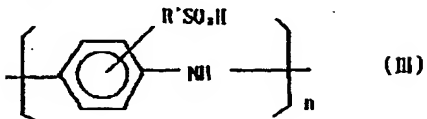
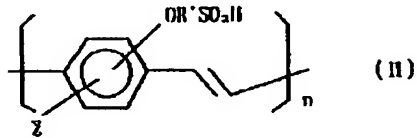
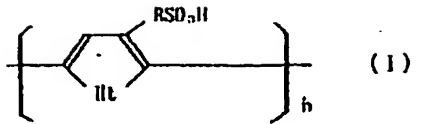
【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【化3】



## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】（式中、HtはNH、SまたはO、RはR'またはOR'、R'は炭素数1～10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基、ZはOR' SO<sub>2</sub> H、H、OHまたはOR' H、nは5以上の整数をそれぞれ表す）で示される構造単位を10モル%以上含有する水溶性の導電性高分子化合物の膜を形成しているものである。また本発明の導電性高分子複合材料の製造方法とは、前記一般式（I）～（V）で示される水溶性の導電性高分子化合物水溶液を、高分子支持体の表面に塗工した後、乾燥させるという工程からなる。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明の導電性複合体において用いられる水溶性の導電性高分子とは、前記一般式（I）～（V）で示される構造単位を10モル%以上含有した、コポリマー及びホモポリマーである。一般式（I）～（V）で示される構造単位とは、例えば、ピロール、チオフェン、フラン、セレンフェン、テルルフェンといった複素5員環式化合物に長鎖又は分岐状のアルキレン基等を介

してスルホン酸基が置換したπ電子共役系高分子誘導体（一般式（I））、ベンゼン環間にビニレン基を有するπ電子共役系高分子誘導体（一般式（II））あるいは2級アミン、3級アミン、または4級アミン等をπ電子共役系化合物間に含有するポリアニリン誘導体（一般式（III）～（V））などをあらわす。一般式（I）～（V）で示される構造単位において、HtはNH、SまたはOを表し、RはR'またはOR'を表し、R'は炭素数1～10の線状または枝分かれのある二価の炭化水素基またはエーテル結合を含む二価の炭化水素基を表し、ZはOR' SO<sub>2</sub> H、H、OHまたはOR' Hを表し、nは5以上の整数を表す。重合度nが5未満の低分子の化合物であっては、可とう性の良いしなやかな導電性高分子化合物の被膜を付着性よく形成させることができず、高分子自体の導電性も小さく不適當である。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明は、水溶性の導電性高分子化合物として前記一般式（I）～（V）の構造単位を有するポリマーを10モル%以上含有するが、含有量が10モル%未満であると水溶性を示さなくなってしまう。水溶性の導電性高分子化合物を構成する他のポリマーとしては、長鎖又は分岐状のアルキレンを介してスルホン酸基又はカルボン酸基を有しないπ電子共役系化合物、例えば、アセチレン、フェニレン、ピロール、チオフェン、イソチアナフテン、ジアセチレン、アニリンおよびこれらの置換誘導体が挙げられ、ホモポリマーあるいは他のポリマーとの共重合体でもよい。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】親水性高分子支持体としては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、セルロース系の親水性高分子、またはナフィオンなどのカチオンあるいはアニオンを有するイオン交換膜等が挙げられ、また疎水性高分子支持体としては、例えばポリオレフィン類（エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの炭素数2～10のα-オレフィンの単独もしくは共重合体）、ポリスチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂（ABS）、ポリパラフェニレンスルフィド（PPS）、ポリメチルメタクリレート（PMM A）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ナイロン-6、ポリビニルカルバゾール、ポリイミド、ポリ

アミド、ポリエステル類（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート）等の熱可塑性樹脂が挙げられるが、この限りではない。支持体の形状としては、フィルム、シート、ファイバー、成形体、粉末等を挙げることができるがこの限りではない。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】本発明の導電性高分子複合材料は、前記一般式(I)～(V)で示される水溶性の導電性高分子化合物水溶液を、前記高分子支持体の表面に塗工した後、乾燥することによって得られる。塗工とは、表面に膜を形成する操作であればよいが、本発明においては、ディップ法、キャスト法などのコーティング法、スプレー法またはパーコートを用いて塗布する方法などを用いて、簡便に支持体表面に水溶性高分子の膜を形成することが可能である。従来、水溶性の導電性高分子化合物を水溶液の状態で支持体の表面に塗布する場合、表面が親水性の支持体には容易に塗膜を形成することが出来るが、表面が疎水性の支持体上に、均一に接着性良く塗膜を形成することは困難であった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、および非イオン性界面活性剤などが使用できるが、酸型のアニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤がより好適に使用できる。酸型のアニオン性界面活性剤としては、例えばラウリル硫酸、ジオクチルサクシン硫酸、ベンゼン硫酸、ドデシルベンゼン硫酸、ミリスチル硫酸、ケリルベンゼン硫酸、ステアリル硫酸等の長鎖アルキル及びアリール基導入型長鎖アルキル硫酸または、ラウリルスルホン酸、ジオクチルサクシンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ミリスチルスルホン酸、ケリルベンゼンスルホン酸、ステアリルスルホン酸等の長鎖アルキル及びアリール基導入型長鎖アルキルスルホン酸などが挙げられる。また、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどが挙げられる。特に、スルホン酸、カルボン酸等の水溶液中でプロトン放出する酸型の界面活性剤を使用した場合は、本発明の複合材料の水溶性の導電性高分子が脱ドーブされてしまうのを防ぎ、導電性を長く維持させる効果が高くなる。さらにまた、前記界面活性剤の併用使用以外の方法として、高分子支持体表面

を物理的、および/または化学的に親水性処理することにより、本来疎水性の強い支持体表面に水溶性の導電性高分子化合物の塗膜を容易に作製することができる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】疎水性支持体の水に対する濡れ性を改善し、表面を親水性にする方法としては、物理化学的な方法として、表面のコロナ放電処理、プラズマ酸化、紫外線照射または電子線照射等による表面酸化方法などがある。また、化学的な方法としては薬液等による表面の酸化、還元反応処理方法が行われる。さらには、各種薬剤、例えばシランカップリング剤、モノアルコキシ・チタネートカップリング剤またはアルミネート系カップリング剤等を塗布した後、前記物理化学的な表面処理を施して支持体表面にシランカップリング剤等を化学反応させることによって、支持体表面の濡れ性向上を図る方法が知られている。このように、支持体表面の濡れ性を改善する方法に関しては、例えば、接着(1987年423頁)、Macromolecules(1986年1804)、特開昭59-85466号公報、特開昭60-101124号公報、特開昭61-119768号公報、特開昭63-236285号公報等にある方法を使用することが出来る。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】一方、電気化学的にドーピングする方法としては、導電性複合材料を電気化学的セルを構成する電極として、任意の電解質中で酸化、あるいは還元を行う掃引過程からドーピングすることができる。ここで、ドーパントとして利用できるものには、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbCl}_6^-$ の如きVa族の元素のハロゲン化物アニオン、 $\text{Bf}_4^-$ の如きIIIA族の元素のハロゲン化物アニオン、 $\text{I}^-$  ( $\text{I}_3^-$ )、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ の如きハロゲンアニオン、 $\text{ClO}_4^-$ の如き過塩素酸アニオン等の陰イオン・ドーパントおよび、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ の如きアルカリ金属イオン、一般式 $\text{R}_4-x\text{MH}_x^+$ または $\text{R}_3\text{M}'^+$ 式中、Rは線状または分岐状の炭素数1から10のアルキル基、フェニル、ハロフェニル、アルキルフェニル等のアリール基、Mは、N、P、As、M'はO又はS、xは0又は1を表す。)で示されるテトラアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、テトラアルキルアルセニウム、トリアルキルオキソニウム、トリアルキルオキソニウム、トリアルキルスルホニ

ウムイオン等の陽イオン・ドーバント等を挙げることができる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

(1c) ポリ [ピロール-3-(4-ブタンスルホン酸)]

ポリマーブリテン、ベルリン (Polymer Bulletin, Berlin) 第18巻、277頁 (1987年) に記載の方法を用いて、ピロール-3-(4-ブタンスルホン酸) ナトリウムを合成し、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイティ (Journal of American Chemical Society) 第109巻、1858頁 (1987年) に記載の方法と同様の方法で重合を行い、(1b) と同様の方法を用いてスルホン酸に変換した後、重合して合成した。Mw=5×10<sup>4</sup> (同条件でプルラン換算のGPCにより重合度nは約270) であった。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】 (1e) 3-(3'-チエニル) プロパンスルホン酸とチオフェンとの共重合体 ポリマーブリテン、ベルリン (Polymer Bulletin, Berlin) 第18巻、277頁 (1987年) に記載の方法を用いてカリウム塩を合成した後、酸型に変換して得たものである。Mw=9×10<sup>3</sup> (同条件でプルラン換算のGPCにより重合度nは約25) であった。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

\* 【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

【0042】実施例4

実施例3と同様な方法で親水性化処理した高密度ポリエチレン (HDPE) (厚さ20μm、面積225cm<sup>2</sup>) を支持体として、その表面に0.2重量%のドデシルベンゼンスルホン酸を含んだ前記水溶性の導電性高分子化合物 (1d) の10重量%水溶液をスピンコーター (室温下、回転数2000rpm) を用いて製膜し、約0.5μmの導電層を設けた。支持体であるHDPEと導電層との密着性は良好で、その表面抵抗値は、約2×10<sup>12</sup>Ω/□であった。さらに、これを気相中ヨウ素を作用させて化学的ドーピングした結果、この導電層の表面抵抗値は、約2×10<sup>4</sup>Ω/□を示した。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】② 本発明の水溶性の導電性高分子化合物は側鎖末端のスルホン酸基の働きで、外来のドーバントも加えることなく高い電気伝導度を示し、また脱ドーブが起こりにくいため、電気伝導度が長期的安定に維持できる。また外部から化学的もしくは電気化学的手段によってドーピング、脱ドーピング操作ができ、任意に表面抵抗を変化させることもできる。③ 導電性の低い支持体をディップ法やキャスト法などの塗膜法により簡単に導電化することができ、また連続処理が可能で大面積の支持体が導電化でき、しかも設備コスト、ランニングコストが低い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01B 5/16		7244-5G		
// C09D 5/24	PQW	7211-4J		
179/00	PLT	8830-4J		
201/02	PDP	6770-4J		
H01B 1/12		Z 7244-5G		